

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

10/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004093303

WPI Acc No: 84-238844/198439

XRAM Acc No: C84-100847

XRPX Acc No: N84-178754

Magenta couplers for silver halide photographic materials - are substd.

imidazo (1,2-beta)pyrazole cpds.

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Inventor: FURUTACHI N; KAWAGISHI T; SATO T

Number of Countries: 004 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC
-----------	------	------	-------------	------	------	----------

Week

EP 119741	A	19840926	EP 84300983	A	19840215	
-----------	---	----------	-------------	---	----------	--

198439 B

<u>JP 59162548</u>	A	19840913	JP 8323434	A	19830215	
--------------------	---	----------	------------	---	----------	--

198443

US 4500630	A	19850219	US 84580303	A	19840215	
------------	---	----------	-------------	---	----------	--

198510

EP 119741	B	19880511				
-----------	---	----------	--	--	--	--

198819

DE 3471180	G	19880616				
------------	---	----------	--	--	--	--

198825

JP 91007101	B	19910131	JP 8323434	A	19830215	
-------------	---	----------	------------	---	----------	--

199109

Priority Applications (No Type Date): JP 8323434 A 19830215

Cited Patents: A3...8612; No-SR.Pub; US 3061432

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

EP 119741	A	E	70			
-----------	---	---	----	--	--	--

Designated States (Regional): DE GB

EP 119741	B	E				
-----------	---	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): DE GB

Abstract (Basic): EP 119741 A

Magenta colour image is formed by (1) exposing a Ag halide

photosensitive material imagewise; and (2) developing the material to

form an image, using a developer soln. contg. an aromatic prim. amine,

and in the presence of a coupler of formula (I) in which R1, R2 and R3

are independently H or a substituent gp. and X = H or a coupling-eliminable gp..

Pref. R1, R2 and R3 are independently = H, an aliphatic residue, an aryl gp., a heterocyclic gp., CN, alkoxy, aryloxy, acylamino, anilino, ureido, sulphamoylamino, alkylthio, arylthio, alkoxycarbonylamino, sulphonamido, carbamoyl, sulphamoyl, sulphonyl, heterocyclyloxy gp., acyloxy, carbamoyloxy, silyloxy, aryloxycarbonylamino gp., imido gp., heterocyclylthio gp., sulphinyl gp., phosphonyl gp., aryloxycarbonyl gp., acyl gp. or alkoxycarbonyl gp.; or R2 and R3 together complete a 5-, 6- or 7-membered ring other than an aromatic ring. X is pref. H, halogen, carboxy gp. or a coupling-eliminable gp. which is attached to a pyrazole nucleus through an O, N, S or C atom.

USE - (I) is present either in the photosensitive material, esp. in an amt. of 2×10^{-2} to 5×10^{-1} mole per mole Ag halide; or the (I) may be present in the developer soln., in an amt. of 0.001-0.1 (pref. 0.01-0.05) mole/litre developer.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 119741 B

A method of forming a magenta colour image, comprising the steps

of; exposing a silver halide photosensitive material imagewise; and

developing the material to form an image, using a developing solution

containing an aromatic primary amine, the developing being carried out

in the presence of a coupler represented by the following general

formula (I): wherein R1, R2 and R3 independently represent a hydrogen

atom or a substituent group or R2 and R3 together complete a 5-, 6- or

7-membered ring other than an aromatic ring, and X represents a

hydrogen or halogen atom or a coupling eliminable group.

(29pp)

Abstract (Equivalent): US 4500630 A

Developing agent for obtaining magenta colour images from exposed

Ag halide emulsions comprises a soln.contg. a prim. aromatic amine and a coupling agent of formula (I). In (I), R, R' and R'' are each H or a substit., and X is H or a group which is easily eliminated in the coupling reaction.

ADVANTAGE - These imidazo(1,2-b)pyrazoles enable the prodn. of images with very pure magenta colour.

(19pp)

Title Terms: MAGENTA; COUPLE; SILVER; HALIDE; PHOTOGRAPH; MATERIAL;

SUBSTITUTE; IMIDAZO; BETA; PYRAZOLE; COMPOUND

Derwent Class: E13; E14; E24; G06; P83

International Patent Class (Additional): C07D-231/00; C07D-235/00;

C07D-471/04; C07D-487/04; G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E06-D09; E26-A; G06-G10; G06-H08

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B614 B615 B701 B702 B711 B712 B713 B720 B743 B744 B815
B831 B832
B833 B834 C216 C316 D000 D010 D011 D012 D013 D014 D019
D020 D022
D029 D040 D049 D611 D699 D711 D799 D810 D860 D899 E260
E299 E400
E499 E600 E610 E699 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F016
F017 F019
F020 F021 F029 F111 F123 F199 F211 F299 F423 F431 F432
F433 F499
F511 F521 F523 F541 F570 F580 F599 F610 F699 G001 G002
G003 G010
G011 G013 G015 G018 G019 G020 G029 G030 G039 G040 G050
G100 G111
G112 G113 G221 G299 G553 G599 H100 H101 H102 H121 H122
H123 H141
H142 H143 H161 H162 H163 H181 H182 H183 H201 H202 H203
H211 H212
H213 H341 H342 H343 H361 H362 H363 H381 H382 H383 H401
H402 H403
H404 H405 H441 H442 H443 H444 H461 H462 H463 H464 H481
H482 H483
H484 H521 H522 H523 H541 H542 H543 H581 H582 H583 H584
H589 H592
H599 H600 H601 H602 H603 H608 H609 H621 H622 H623 H641
H642 H643
H661 H662 H663 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 H715
H721 H722

H723 H731 H732 J011 J012 J013 J014 J111 J112 J151 J152
 J153 J171
 J172 J173 J211 J212 J221 J222 J231 J232 J311 J312 J321
 J322 J521
 J522 J523 J581 J582 J583 K352 K353 K399 K441 K442 K499
 K534 K599
 L120 L142 L144 L145 L199 L432 L440 L461 L462 L463 L471
 L472 L499
 L560 L599 L910 L930 L999 M113 M115 M116 M119 M121 M123
 M125 M126
 M129 M131 M132 M135 M136 M137 M139 M141 M142 M143 M145
 M147 M149
 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
 M223 M224
 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273
 M280 M281
 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322
 M323 M331
 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M349 M362 M373 M381
 M383 M391
 M392 M393 M411 M412 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523
 M530 M531
 M532 M533 M540 M541 M542 M543 M710 M903 Q311 Q345
 Chemical Fragment Codes (M4):
 02 B614 B615 B701 B702 B711 B712 B713 B720 B743 B744 B815
 B831 B832
 B833 B834 C216 C316 D000 D010 D011 D012 D013 D014 D019
 D020 D022
 D029 D040 D049 D611 D699 D711 D799 D810 D860 D899 E260
 E299 E400
 E499 E600 E610 E699 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F016
 F017 F019
 F020 F021 F029 F111 F123 F199 F211 F299 F423 F431 F432
 F433 F499
 F511 F521 F523 F541 F570 F580 F599 F610 F699 G001 G002
 G003 G010
 G011 G013 G015 G018 G019 G020 G029 G030 G039 G040 G050
 G100 G111
 G112 G113 G221 G299 G553 G599 H100 H101 H102 H121 H122
 H123 H141
 H142 H143 H161 H162 H163 H181 H182 H183 H201 H202 H203
 H211 H212
 H213 H341 H342 H343 H361 H362 H363 H381 H382 H383 H401
 H402 H403
 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H461 H462 H463 H464 H481
 H482 H483
 H484 H521 H522 H523 H541 H542 H543 H581 H582 H583 H584
 H589 H592
 H599 H600 H601 H602 H603 H608 H609 H621 H622 H623 H641
 H642 H643

H661 H662 H663 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 H715
H721 H722
H723 H731 H732 J011 J012 J013 J014 J111 J112 J151 J152
J153 J171
J172 J173 J211 J212 J221 J222 J231 J232 J311 J312 J321
J322 J521
J522 J523 J581 J582 J583 K352 K353 K399 K441 K442 K499
K534 K599
L120 L142 L144 L145 L199 L432 L440 L461 L462 L463 L471
L472 L499
L560 L599 L910 L930 L999 M113 M115 M116 M119 M121 M123
M125 M126
M129 M131 M132 M135 M136 M137 M139 M141 M142 M143 M145
M147 M149
M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273
M280 M281
M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322
M323 M331
M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M349 M362 M373 M381
M383 M391
M392 M393 M411 M412 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523
M530 M531
M532 M533 M540 M541 M542 M543 M710 M903 Q311 Q345 W003
W030 W111

W115 W124 W131

Ring Index Numbers: 00061; 00096; 00212; 01150; 02371; 09893;
59385; 59386

?s pn= jp 59171956

S11 1 PN= JP 59171956

?t 11/9/1

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—162548

⑬ Int. Cl.³
G 03 C 7/38

識別記号

庁内整理番号
7265—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)9月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 28 頁)

⑮ マゼンタ色画像形成方法

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑯ 特 願 昭58—23434

⑰ 発 明 者 古舘信生

⑱ 出 願 昭58(1983)2月15日

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 佐藤忠久

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

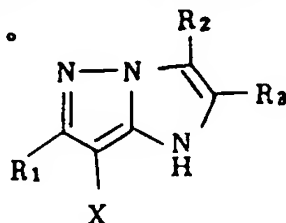
㉑ 発 明 者 川岸俊雄

明細書の序言(内容に変更なし)

1. 発明の名称 マゼンタ色画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示されるカプラーの存在下で、ハロゲン化銀感光材料を芳香族一級アミンを含む現像液で現像することを特徴とするマゼンタ色画像形成方法。



但し、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子または置換基を表わし、 X は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラーであるイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族一級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはメーピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどメーピラゾロン類であつた。メーピラゾロン系カプラーから形成される色素は熟、光に対する堅牢性に優れているが、430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在して色にどりの原因となつている事が知られていた。

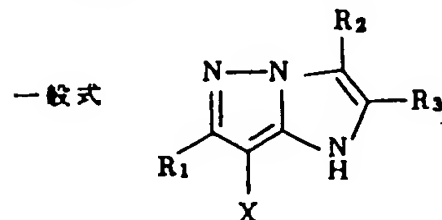
この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成骨核として英国特許1047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許

3770, 447号に記載されるインダゾロン骨核、また米国特許3,723,067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保護コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、5-ピラズロン系カプラーの色相上最大の欠点である430nm付近の副吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを種々探索した結果、短波長側に副吸収を示めさなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがって本発明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2

当量化でき、使用銀量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。前記の目的は下記一般式で表わされるカプラーとして新規なイミダゾ[ノ、2-6]ピラゾール型化合物を現像主要の酸化生成物とカップリングし、マゼンタ色画像を形成することによつて達成することができた。



但し 式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子または置換基を表わし、 X は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。

好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 は各々水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アル

コキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、またはアルコキシカルボニル基を表わし、 X は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子、イオウ原子、炭素原子で連結する基でカップリング離脱する基を表わす。また R_2 、 R_3 が互いに連結して芳香環以外の5員、6員または7員の環を形成してもよい。さらにまた R_1 、 R_3 はハロゲン原子でもよい。

さらに詳しくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 は各々水素原子アルキル基(炭素数1~32の直鎖、分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、で、これらは酸素原子、窒素原子、イオウ原

子、カルボニル基で連続する置換基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、またはハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、2-メタンスルホニルエチル基、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル基、3-(4-(2-(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ)ドデカンアミド)フェニル)プロピル基、2-エトキシトリデシル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、等)アリール基(例えば、フェニル基、4-1-ブチルフェニル基、2,4-ジ-1-アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばノトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、

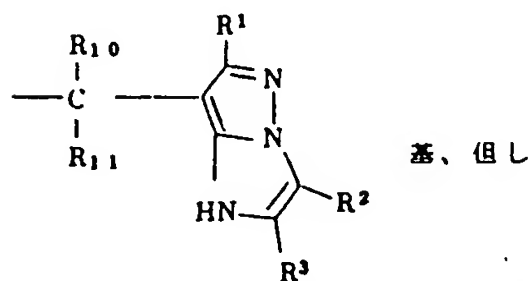
フエノキシ基、2-メチルフエノキシ基、4-1-ブチル
フエノキシ基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトア
ミド基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、
ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 α -(2,4-
ジ-1-アミルフエノキシ)ブチルアミド基、 γ -(3-
1-ブチル-4-ヒドロキシフエノキシ)ブチルアミド基、
 α -(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)
フエノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基
(例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ
基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリ
ノ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニ
ルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-ク
ロロ-5-(α -(3-1-ブチル-4-ヒドロ
キシフエノキシ)ドデカンアミド)アニリノ基、
等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、
メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基、
等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-
ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル
-N-デシルスルファモイルアミノ基、等)、アル
キルチオ基(例えば、メチルチオ基、

アミルフエノキシ)プロピル;カルバモイル基、
等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルス
ルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモ
イル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スル
ファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスル
ファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、
等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル
基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル
基、トルエンスルホニル基、等)、アルコキシカル
ボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブ
チルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボ
ニル基、オクタデシルオキシカルボニル基等)
「ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテト
ラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラ
ニルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、
アセトキシ基、等)カルバモイルオキシ基(例え
ば、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-フェ
ニルカルバモイルオキシ基、等)シリルオキシ基
(例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチル
メチルシリルオキシ基、等)アリールオキシカル

ボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニル
アミノ基、等)、イミド基(例えば、N-スクシ
ンイミド基、N-フタルイミド基、3-オクタデ
セニルスルシンイミド基、等)ヘテロ環チオ基
(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-
ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-
6-チオ基、2-ピリジルチオ基、等)スルフィ
ニル基(例えば、ドデカンスルフィニル基、3-
ペンタデシルフェニルスルフィニル基、3-フェ
ノキシプロピルスルフィニル基、等)ホスホニル
基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチル
オキシホスホニル基、フェニルホスホニル基、等)
アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキ
シカルボニル基、等)アシル基(例えば、アセチ
ル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイル
基、4-ドデシルオキシベンゾイル基、等)」を
表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、
塩素原子、臭素原子等)、カルボキシ基、または
酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、
プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、エ

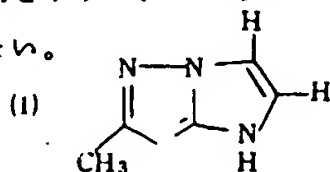
トキシオキザロイルオキシ基、ビルビルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フエノキシ基、4-シアノフエノキシ基、4-メタンスルホンアミドフエノキシ基、 α -ナフトキシ基、3-ペンタデシルフエノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-フエネチルオキシ基、2-フエノキシエトキシ基、5-フエニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、窒素原子で連結する基(例えば、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフエニルウレイド基、N, N-ジエチルスルファモノイルアミノ基、ノ-ビペリジル基、5, 5-ジメチル-2, 4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、ノ-ベンジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2N-1, ノ-ジオキソ-3(2H)-オキソ-1, 2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-

1, 2-ジヒドロノ-ピリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3, 5-ジエチル-1, 2, 4-トリアゾール-ノ-イル、5-または6-ブロモ-ベンゾトリアゾール-ノ-イル、5-メチル-1, 2, 3, 4-テトラアゾール-ノ-イル基、ベンズイミダゾリル基、「4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ基等)イオウ原子で連結する基(例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-5-1-オクチルフェニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-オクタンスルホンアミドフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、5-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、チオシアノ基、N, N-ジエチルチオカルボニルチオ基、ドデシルオキシチオカルボニルチオ基等)炭素原子で連結する基(例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、

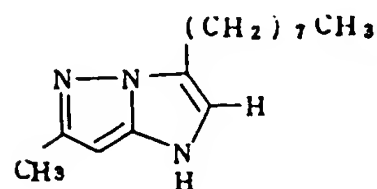


R_{10} , R_{11} は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、 R^1 , R^2 , R^3 はすでに定義したと同じ意味を有する、等)を表わし、 R^2 と R^3 が互いに連結して形成される芳香環以外の環としてはシクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環がある。

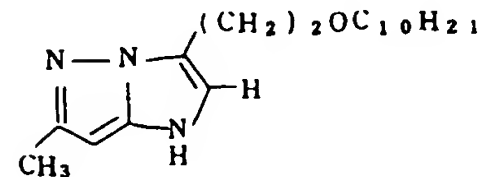
本発明にかかる代表的なマゼンタカブラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。



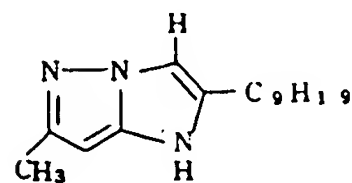
(2)



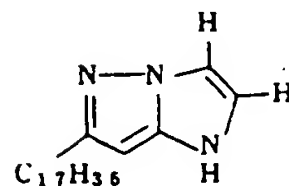
(3)

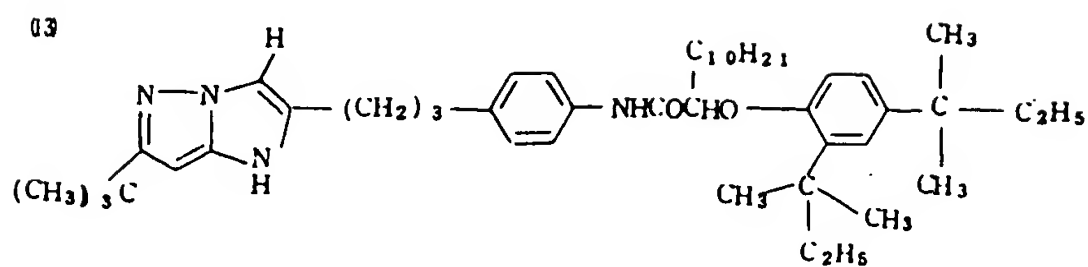
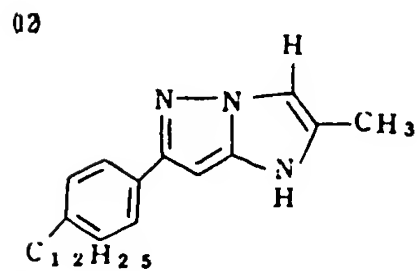
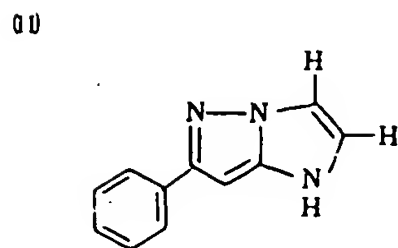
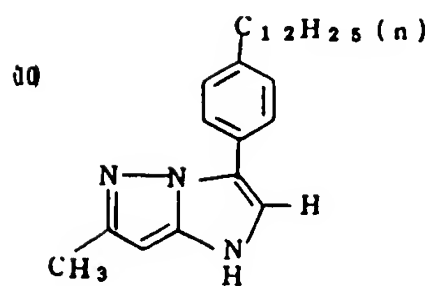
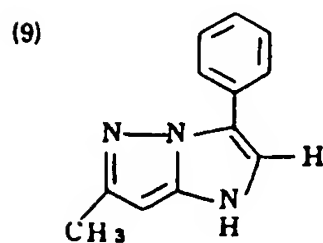
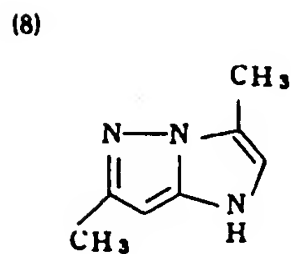
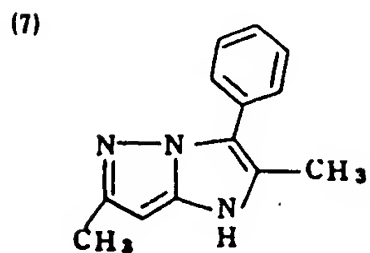
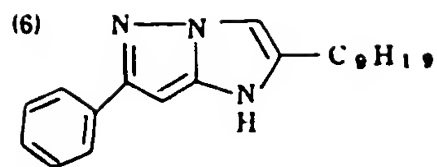


(4)

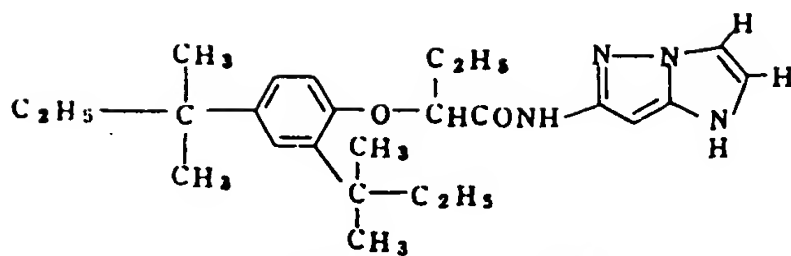


(5)

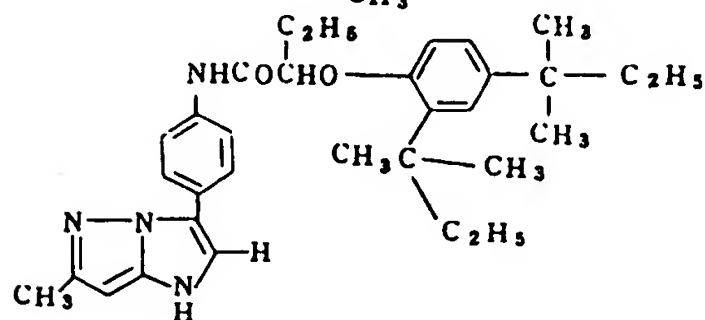




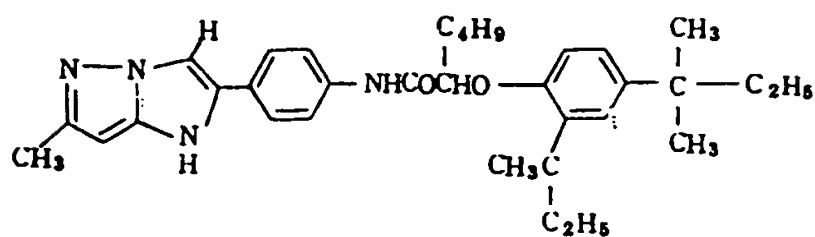
04



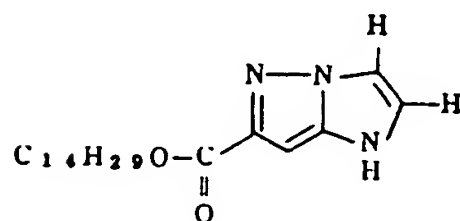
05



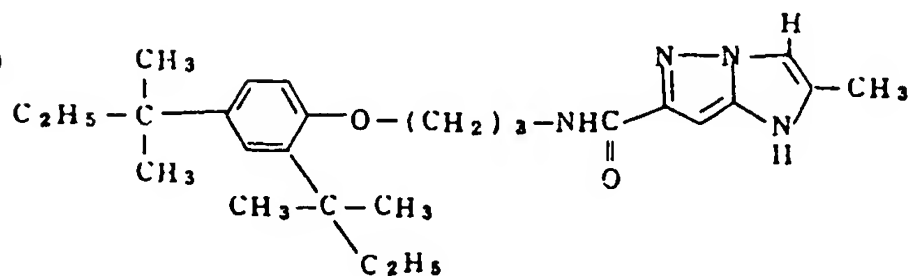
06



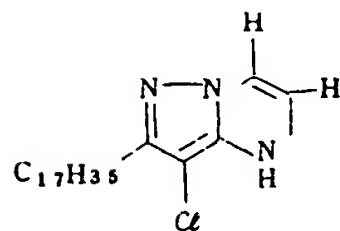
07



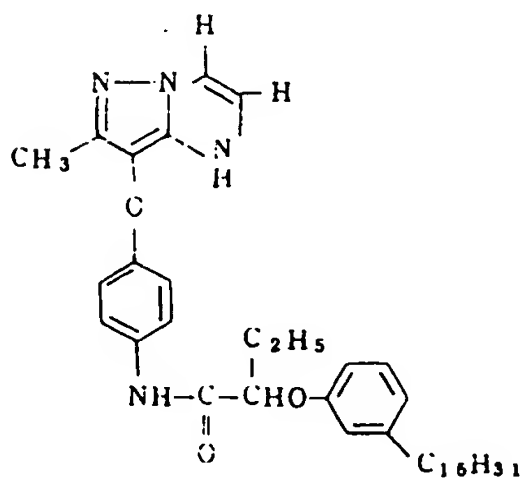
08



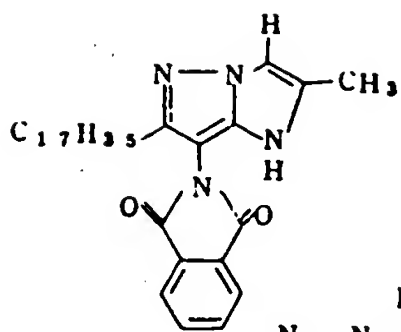
09



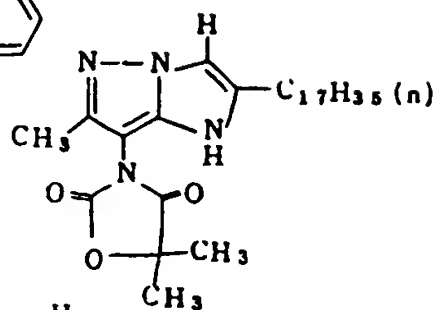
10



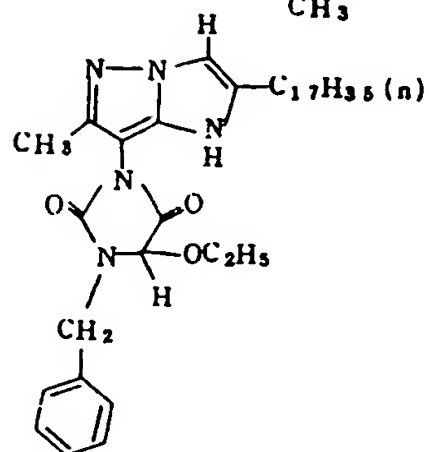
20



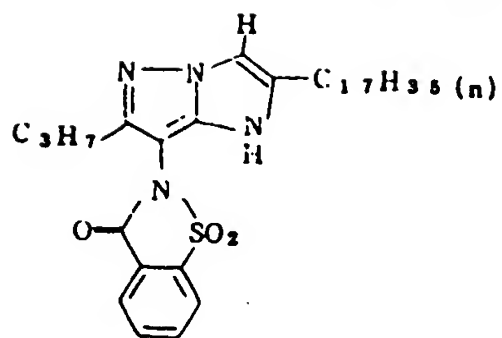
22



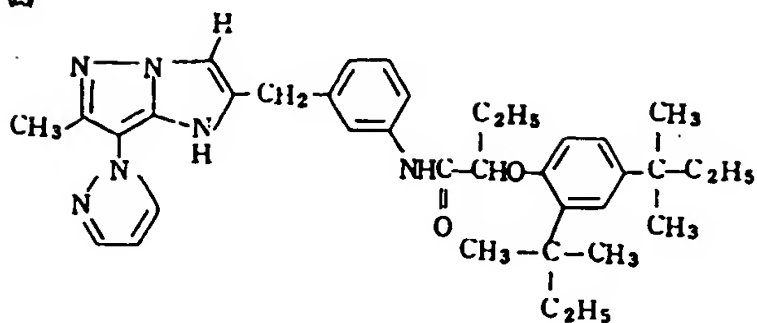
23



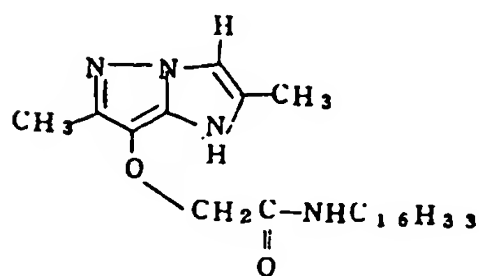
24



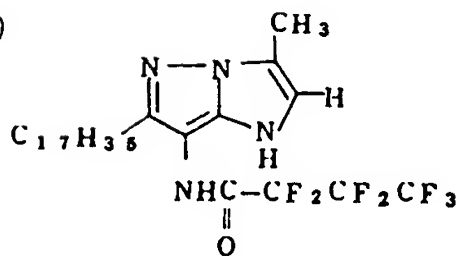
25



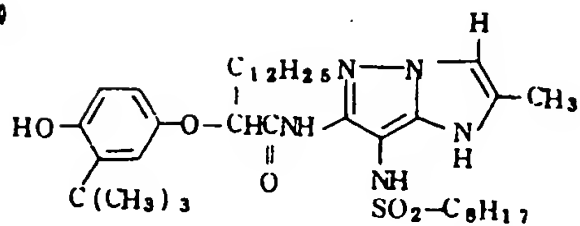
26



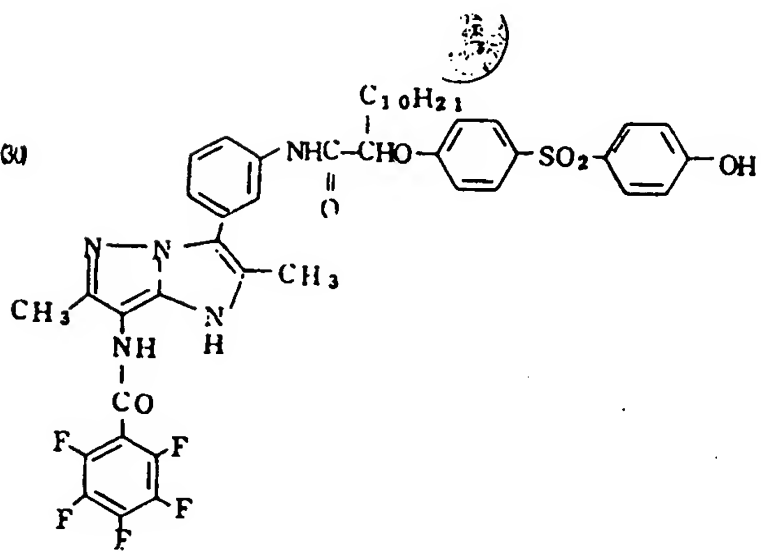
27



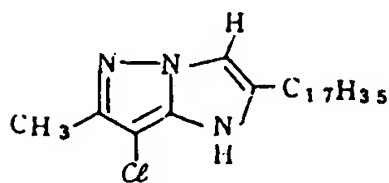
28



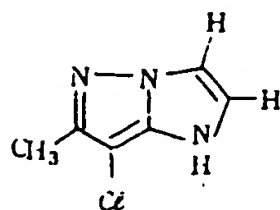
29



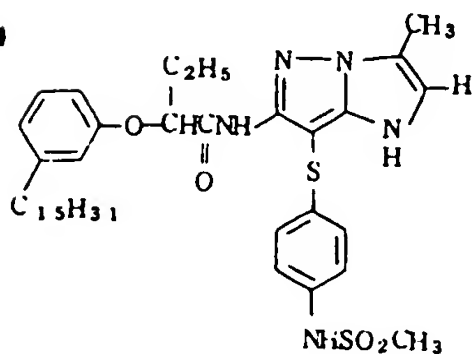
30



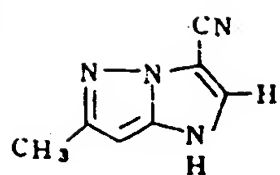
32



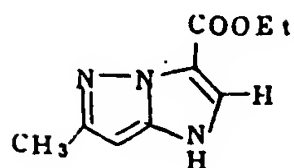
29



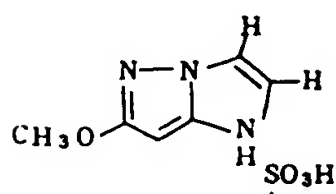
33



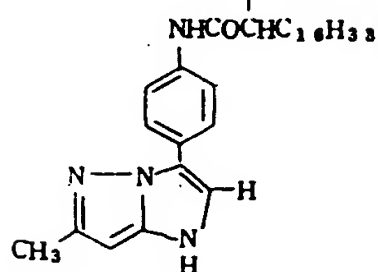
34



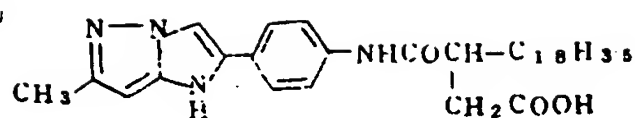
35



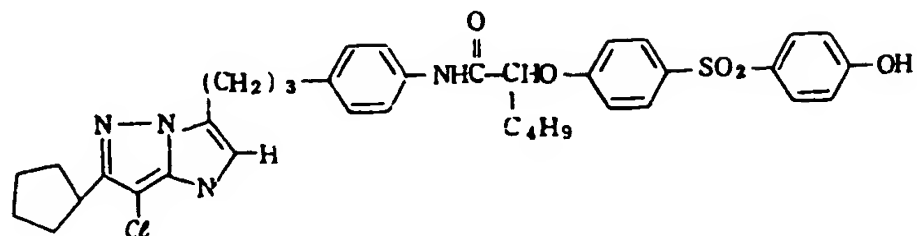
36



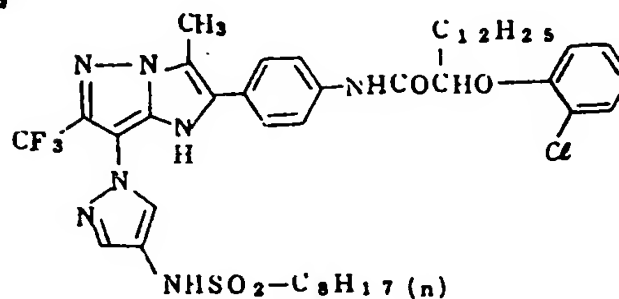
37



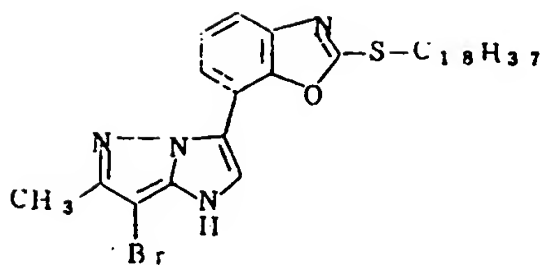
38



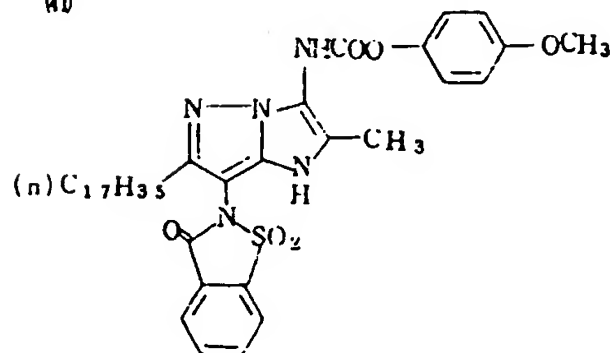
39



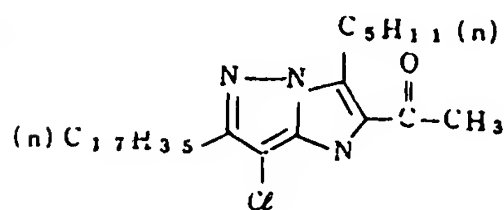
40



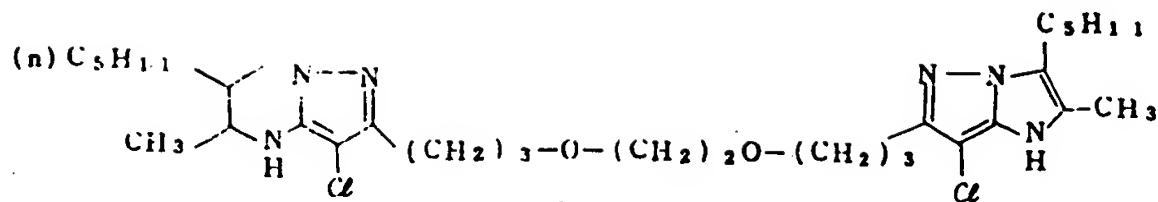
41



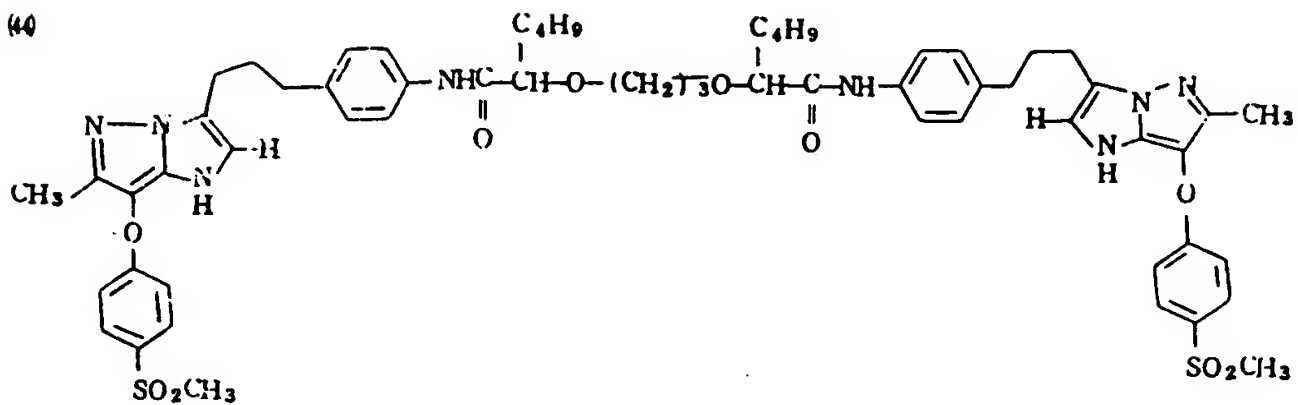
42



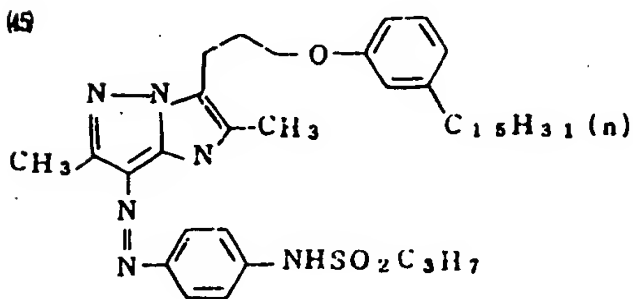
44



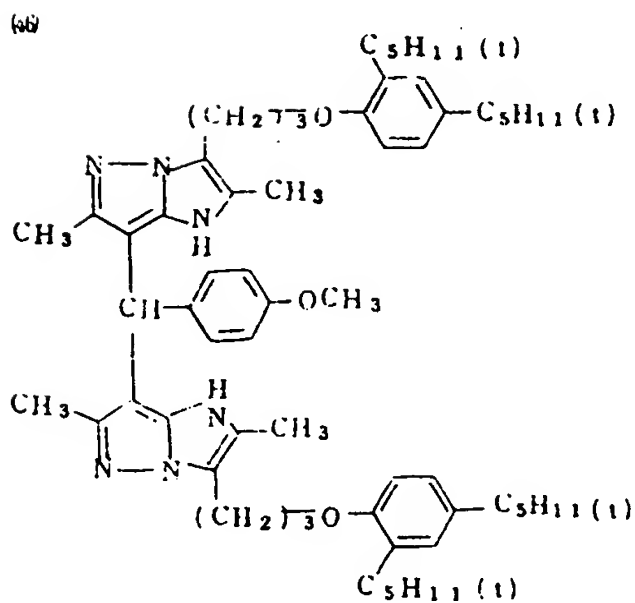
40



(45)

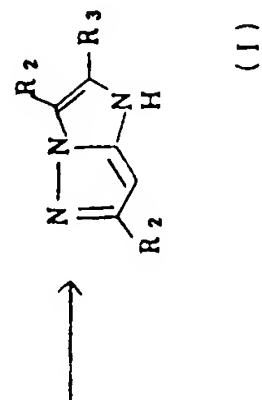
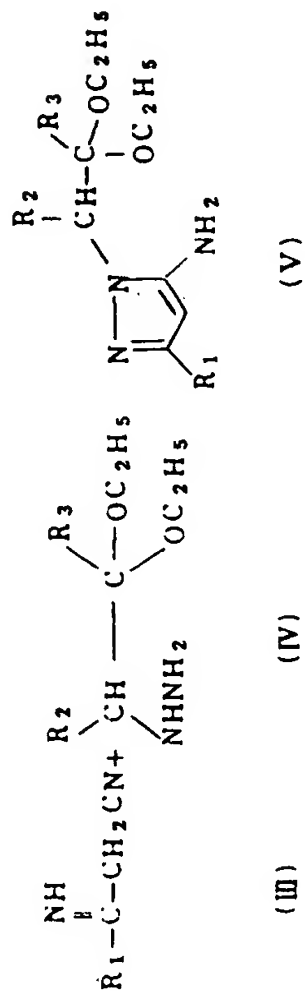


(b)



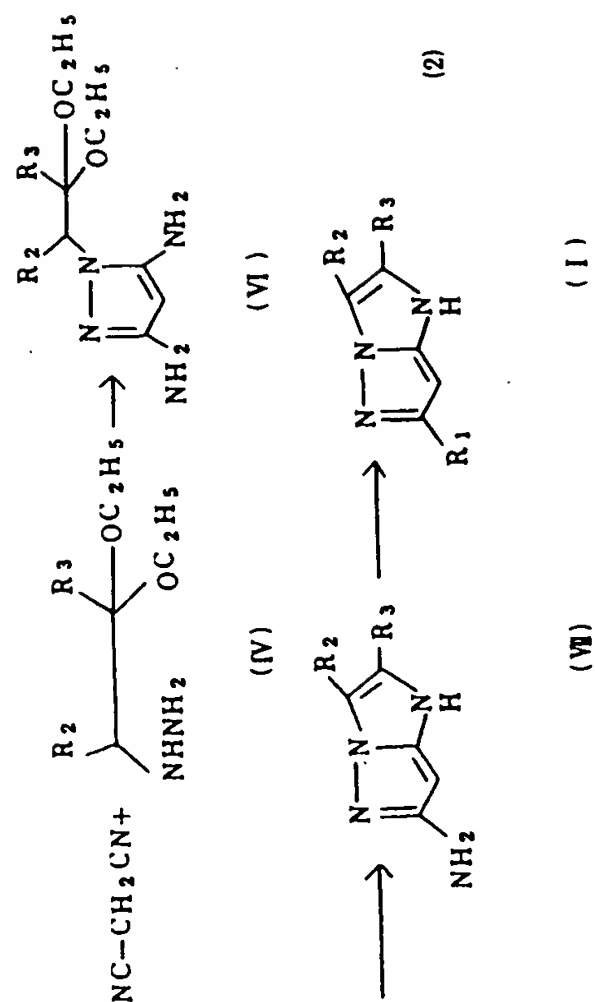
本発明のカプラーは一般的に下記に示す4つの方法で合成することができる。

第1の方法は J. Heterocyclic Chem. 10巻、411ページ(1973年)に記載されている式(1)の方法である。



一般式(III)、(IV)で表わされる化合物は上記文献記載の方法で合成することができる。但し、 R_1 は水素原子、アリール基を表わし、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基を表わす。

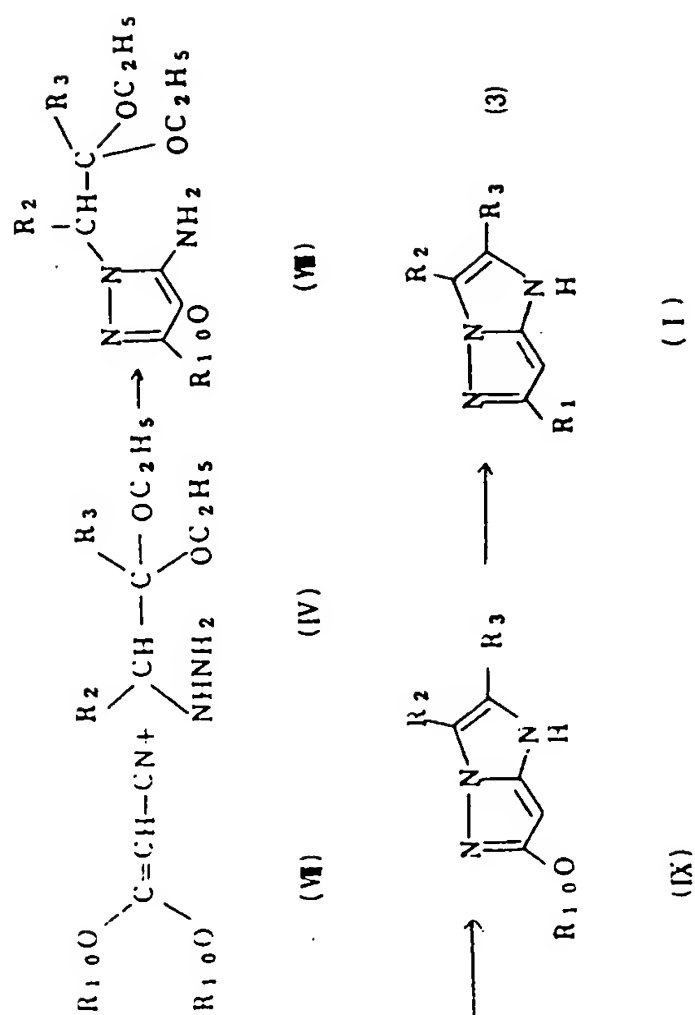
第2の方法は式(2)で表わされる方法である。



一般式(VII)を使用し、種々の置換基を合成することができる。

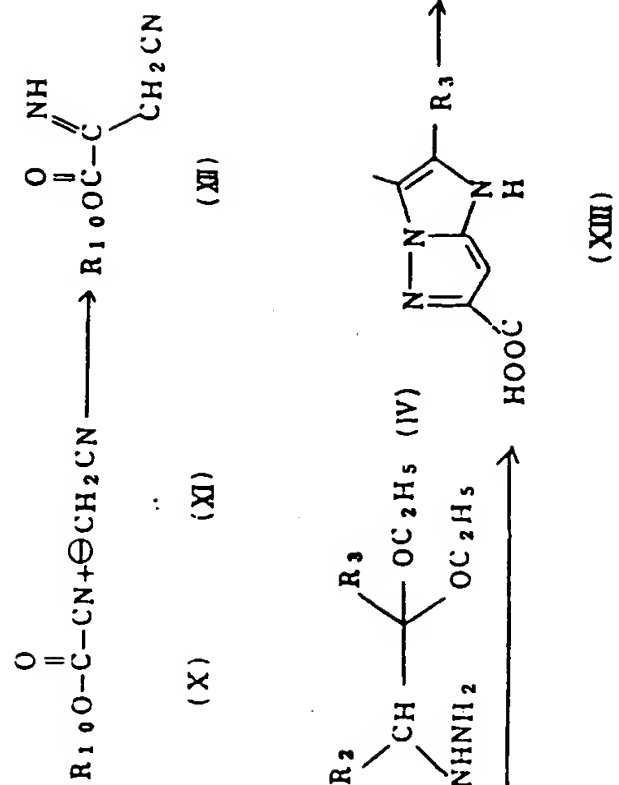
但し、 R_1 はアシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基を表わし、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。

第3の方法は式(3)で表わされる方法である。



但し R_1 はアルキル基、アリール基を表わし
 R_2 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アニリ
ノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、ア
リール基、シシル基、シアノ基を表わし、 R_4 は
水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。

第4の方法は式(4)で表わされる方法である。



但し、 R_1 はカルボキシ基、カルバモイル基、アシル基、アミド基、アルコキシカルボニル基を表わし、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。

これらの方法の応用により、本発明の請求範囲に含まれる他の化合物も合成することができる。

カツプリング離脱基の一般的な導入法について記す。

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カブラー、イミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール型カブラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をp-d-炭素を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、7-ヒドロキシイミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカブラーが合成できる。(米国特許3, 92

6.631号、符開昭57-708/7号参照)

(2) 窒素原子を連結する方法

炭素原子を連結する方法には大きく分けて3つの方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元（例えば、Pd-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法）し、7-アミノ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち；適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブromoコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基酸媒、トリエナルアミン、水酸化ナトリウム、ジアザビスクロ〔2,2,2〕オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、

7位に窒素原子で連結したカブラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、6πまたは10π電子系芳香族窒素ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されているように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6πまたは10π電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し50°C〜150°Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアミド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30°C〜150°Cで加熱することによつて7位に窒素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環基を導入することができる。

(3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリアルメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応す

るジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルフリルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量イミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位置にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または臭素酸塩)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

(4) 炭素原子を連結する方法

ジアリールメタン系化合物を離脱するカブラーは特公昭52-34937に記載の方法、アルデヒドビス型カブラーは、特開昭51-105820、同53-129035、同54-48540に記載の方法で合成することができる。

合成例1(例示カブラー(1))

6-メチルイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾー

ルの合成

無水のヒドラジン20mlとブromoアセトアルデヒド3.1gを100mlの無水エタノール中6時間加熱還流した、室温に戻した後減圧濃縮し、残渣にエーテルを加え更に濃い水酸化ナトリウム水溶液を加え撹拌した後、エーテル層を分離し、炭酸カリウムで乾燥、減圧濃縮し、1.4gの粗ヒドラジノアセトアルデヒドジエチルアセタールを得た。これを減圧蒸留して1.0g(42%)の純品を得た。

このアセタール6.0gとジアセトニトリル3.3gを無水エタノール中15時間加熱還流し、溶媒除去後減圧蒸留することにより、6.0gの1-(2,2-ジエトキシエチル)-5-アミノ-3-メチルピラゾール(A)を得た。収率71%。

この(A)をエタノール200ml、20%硫酸水溶液80ml中5時間加熱還流し、冷却後過剰の固体の炭酸ナトリウムを加え、ろ過し、溶媒を除去し、そして得られた残渣を再結晶して、1.4gの6-メチルイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾー

ルを得た。収率41%。

融点 177-179°C

質量分析 121(M+, b p)

元素分析値 C(%) H(%) N(%)

理論値 59.49 5.82 34.69

測定値 59.52 5.99 34.52

核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃)

2.39(3H, S), 5.45(1H, S), 6.76(1H, d, J=2.3), 7.19(1H, d, J=2.3)

合成例2(例示カブラー(8))

3,6-ジメチルイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾールの合成

プロピオンアルデヒドから既知の方法により得られたα-ブロモプロピオンアルデヒドジエチルアセタールよりヒドラジノプロピオンアルデヒドジエチルアセタールを合成した。収率50%。

これから、3,6-ジメチルイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾールは31%の収率で合成できた。方法は合成例1と同じである。

(融点) 202 °C (分解、封管中)

質量分析 135 (M+, b p)

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

理論値 62.20 6.71 31.09

測定値 62.15 6.66 30.98

核磁気共鳴スペクトル (DMSO-d₆)

2.37 (3H, d, J=1.8), 3.

45 (3H, S), 5.47 (1H, S),

6.71 (1H, br q, J=1.8)

合成例3 (例示カプラー(9))

6-メチル-3-フェニルイミダゾ[1,2-

-b]ピラゾールの合成

フェニルアセトアルデヒドから既知の方法により得られたフェニルプロモアセトアルデヒドジエチルアセタールよりヒドラジ/フェニルアセトアルデヒドジエチルアセタールを66%の収率で合成した。これから6-メチル-3-フェニルイミダゾ[1,2-b]ピラゾールは上述の方法により40%の収率で合成できた。

(融点) 190 °C (分解、封管中)

当である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色形成カプラー、即ち、発色現像処理において芳香族ノ級アミン現像薬(例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、3-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー(例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピペロイルアセトアニリド類)、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非分散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラーダカ

質量分析 197 (M+, b p)

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

理論値 73.07 5.62 21.30

測定値 73.15 5.58 21.21

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

2.46 (3H, S), 5.54 (1H,

S), 7.00 (1H, α, J=3.0),

7.28-7.50 (3H, m), 7.9

4-8.12 (2H, m)

合成例4

類似カプラー(2), (5), (9)の合成

これらはすべて、上記と類似の方法により合成することができた。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀1モル当り2×10⁻³モル〜5×10⁻¹モル、好ましくは1×10⁻²〜5×10⁻¹モルであり、発色現像薬に添加して用いるときは浴1000cc. 当り0.01〜0.1モル、好ましくは0.01〜0.05モルが適

ブラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無発色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なる2層以上に添加すること、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジエチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレシルフォスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート)、クエン酸エステル(例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エ

ステル（例えば安息香酸オクチル）、脂肪族カルボン酸アミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアセレート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）など、又は沸点約30℃ないし150℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39833号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カブラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール

れている。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3,533,794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4,045,229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3,700,455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3,499,762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカブラー（例えば α -ナフトール系のシアン色素形成カブラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。こ

画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,721号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146235号、特公昭50-23813号等に記載さ

これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英国特許584,609号、同1,177,429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108,115号、米国特許2,274,782号、同2,533,472号、同2,956,879号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同4,071,

3/2号、同4、070、352号に記載されたものである。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類、その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオ

キサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許929,080号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号に記載されたものを

挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、これらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,537,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110,618号、同52-109,925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を實質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含

んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノスチルベン化合物（たとえば米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3,743,510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。目的に応じ、減画像を形成する現像処理（黒白写真処理）、或いは、色画像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、完全現像液を含む

アルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類、例えば4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなどを用いることができる。

その他L. F. A. Mason著Photographic Precessing Chemistry (Focal Press 刊、1966年)のP 226~229、米国特許2, 193, 015号、同2, 592, 364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH

緩衝剤、臭化物、灰化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ペンシルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4, 083, 723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OLS)2, 622, 950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に進行されてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過硫酸塩、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化合物、重クロム酸塩、鉄(III)また

はコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソエノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3, 042, 520号、同3, 241, 966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩(例えば硝酸銀)溶液と水溶性ハロゲ

ン塩(例えば臭化カリウム)溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほか、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、稜長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す)は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許635, 841号、米国特許3, 622, 318号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、層像を

主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部構造型のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤はMees(ミース)著、"The Theory of Photo-graphic Process"(ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス)、MacMillan社刊:P.Glaflkides(ビー・グラフキデ)著、"Chimie Photographique"(シミー・フォトグラフィック)、Paul Montel社刊(1957年)等の成書にも記載され、一般に認められている。P. Glaflkides 著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel 社刊、1967年) G.F.Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry(The Focal Press 刊、1966年)、V.L.Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion(The Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調整することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれ

でもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロール・ダブルジェット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈降形成後あるいは物理熟成後、通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段としては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行

うヌーデル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法(フロキュレーション)を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未後熟(Primitive)乳剤を用いることもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記Glaflkides またはZelikmanらの著書あるいはH.Frieser 著 "Die Grundlagender Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden"(Akademische Verlagsgesellschaft, 1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電

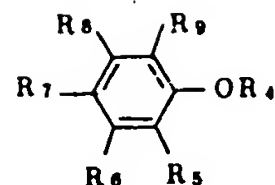
防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良(例えば、現像促進、硬調化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリアルエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリンドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフエノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルコールエステル類などの非イオン性界面活性剤;アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン

酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の親性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

本発明に用いられるマゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色画像は下記一般式(II)で表わされる色像安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。

一般式(II)



但し、R₄は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R₇はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR₄とR₅は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR₇はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR₄とR₅が閉環し、ノチレンジオキサ環を形成してもよい。さらにまたR₇とR₈が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR₄はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,

216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英国特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-17,729号、同55-6321号明細書、英国特許1,347,556号、英国特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

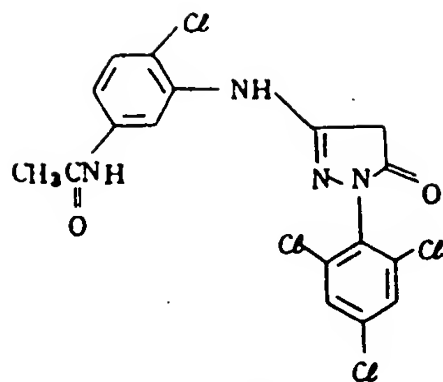
本発明の好ましい実施態様は本発明のカプラーを含んだハロゲン化銀カラー感光材料である。

実施例1

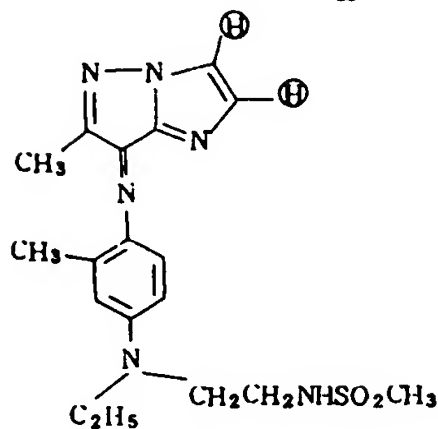
本発明のカプラー(II)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カプラー、それぞれ1.1mモルを10mlのエタノールに溶解し、この中にカラー現像主薬である4-N-エチル-N-(2-メ

タンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン/硫酸塩^と、3mモル懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム12.9mモルを5mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mモルを含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間長く攪拌した後50mlの酢酸エチルと30mlの水を加え抽出操作を行なった。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なった。本発明のカプラー、1から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは重アセトン(アセトンd₆)中、芳香族領域にカラー現像主薬部からの吸収のほか、δ7.25ppm(1H、d、J=1.2Hz)、7.45ppm(1H、d、J=1.2Hz)の吸収が観測されることから下記化学構造式Bが確認された。



比較カプラー A



マゼンタ色素 B

○は前記 NMR
における化学シ
フトを示す水素
原子をあらわす。

シャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合、色再現上有利である事が、さらにわかる。

実施例 2

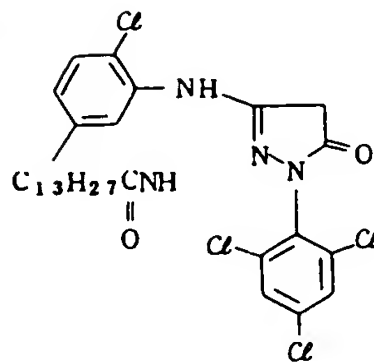
下記に示す比較カプラー C、1.3g にトリオクチルホスファート 1.5ml、酢酸エチル 1.5ml を加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む 10% セラチン水溶液 100g に加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩臭化銀乳剤 (Br 4.5mol%, Cl 5.5mol%) 300g (銀 13.5g 含有) と混合し、塗布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤: 2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-5-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてセラチン塗布液を塗布し (セラチン 1g/m²) 乾燥し、フィルム A とした。

マゼンタ色素 B と比較カプラー A から形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図 1 に示す。両者の吸収スペクトルの最高濃度を 1.0 に規格化して比較した。

図 1 からわかるように本発明のカプラーは 400~430nm 付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に色再現上有利である事がわかる。

図 2 に本発明のカプラー (8), (9) を 4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル) アミノ-2-メチルアニリンを使用して同一の方法で合成した、それぞれマゼンタ色素 C、マゼンタ D の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを示す。比較カプラー A から形成される色素とともに吸収スペクトルの最高濃度を 1.0 に規格化して比較した。

図 2 からわかるように本発明のカプラーは置換基の種類の変化によつて最大吸収波長の位置は変化させることが可能であり、その上、400~430nm 付近の副吸収がなく、長波長側の裾が



比較カプラー C

一方、本発明のカプラー (2) を 5g、本発明のカプラー (5) を 8g、使用し、上記フィルム A と同じようにしてそれぞれフィルム B、フィルム C を作成した。

同様にして本発明のカプラー (9) を 8.2g 使用し、緑感性塩臭化銀乳剤 200g を用いた以外は上記フィルム A と同じようにしてフィルム D を作成した。

上記フィルム A~D を感光計で 1000 ルツクス / 秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

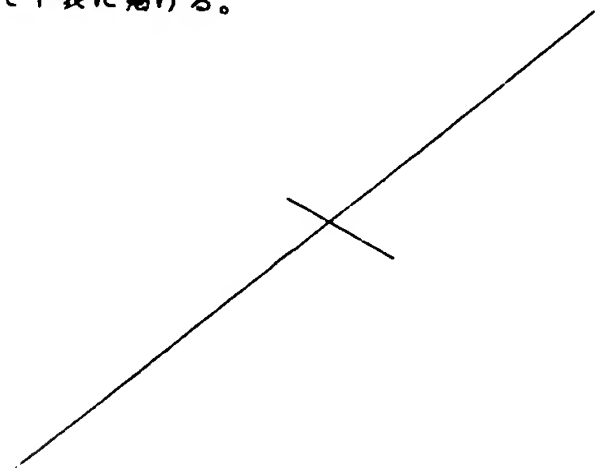
ベンジルアルコール

1.5ml

ジエチレントリアミン酢酸	5g
KBr	0.4g
Na ₂ SO ₃	5g
Na ₂ CO ₃	30g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2g
4-アミノ-3-メチル-N- エチル-N-β-(メタンス ルホンアミド)エチルアニリ ン3/2H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	4.5g
水で 1000mlにする	pH 10.1
漂白定着液	
チオ硫酸アンモニウム (70wt%)	150ml
Na ₂ SO ₃	5g
Na(Fe(EDTA))	40g
EDTA	4g
水で 1000mlにする	pH 6.8

処理工程	温度	時間
現像液	33°	3分30秒
漂白定着液	33°	1分30秒
水洗	28~33°	3分

処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性について下表に掲げる。



フィルム	カプラー	セル比 Ag/Cp	最大濃度	最大吸収波長	副吸収(420nm における吸収強度*)
A	比較カプラー (C)	6	2.62	535nm	0.137
B	本発明のカプラー(2)	6	2.71	530nm	0.041
C	・ (5)	6	2.60	526nm	0.052
D	09	4	3.10	526nm	0.053

* 最大吸収強度を1としたときの相対値

本発明のカプラーは、従来のターピラゾン型カプラーに比べて十分な発色濃度を与え、化合物09で代表される二当量カプラーは少ない塗布銀量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420nm付近の副吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いことを示している。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、色素の吸収スペクトルを示す。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸収スペクトルである。

B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の吸収スペクトルである。

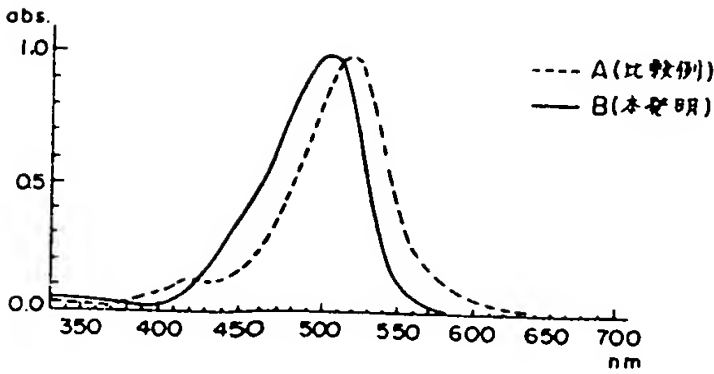
C…実施例1のカプラー(8)から生成する色素の吸収スペクトルである。

D…実施例1のカプラー(9)から生成する色素の吸収スペクトルである。

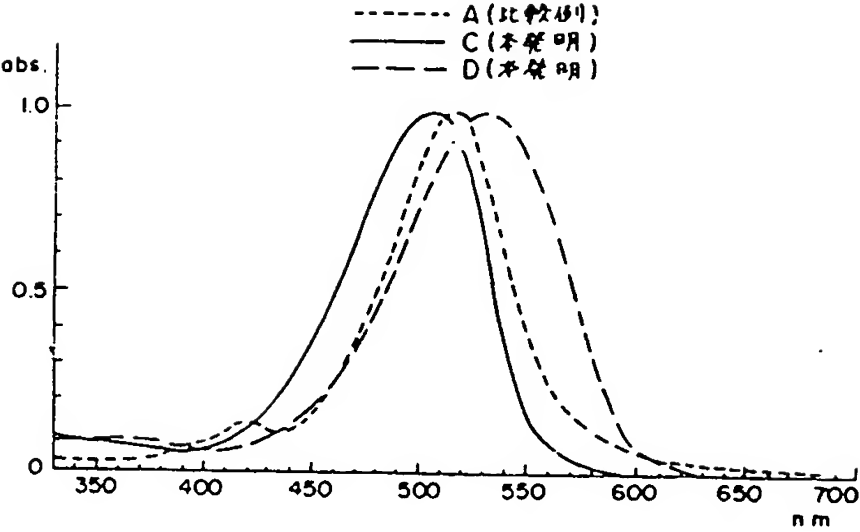
特許出願人 富士写真フイルム株式会社

図面の修正(内容に変更なし)

第 1 図



第 2 図



特 許 補 正 書

昭和58年3月16日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 58-023455
昭和58年2月15日出願特許第(13)

2. 発明の名称
マゼンタ色画像形成方法

3. 補正をやる者
事件との関係 特許出願人
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社
代表者 人 西 寛

4. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容
明細書第66頁を別紙と差し替える。

カ	ラ	セ	ル	比	最大吸収波長	最大吸収度	最大吸収波長	最大吸収度	最大吸収波長	最大吸収度
A	比較カ	ラ	セ	ル	6	2.62	535nm	0.137	535nm	0.137
B	本発明のカ	ラ	セ	ル	6	2.71	530nm	0.041	530nm	0.041
C	本発明のカ	ラ	セ	ル	6	2.60	526nm	0.052	526nm	0.052
D	本発明のカ	ラ	セ	ル	6	3.10	526nm	0.053	526nm	0.053

* 最大吸収波長を/としたときの相対値

特許庁
58.3.17
出願

(7) 第 5 頁 5 行目の「ニル基、等）」の後に
「ヘテロ環オキシ基（例えば、ノーフエニルテト
ラゾール、ターオキシ基、ムーテトラヒドロピラ
ニルオキシ基、等）、アシルオキシ基（例えば、
アセトキシ基、等）カルボセイルオキシ基（例え
ば、アセチルアミノオキシ基、ベンゾイルアミノ
オキシ基、等）シリルオキシ基（例えば、トリメ
チルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキ
シ基、等）アリールオキシカルボニルアミノ基
（例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、等）、
イミド基（例えば、N-スクシンイミド基、N-
フタルイミド基、3-オクタデセニルスルシンイ
ミド基、等）ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベン
ゾチオアゾリルチオ基、2,4-チーフェノキシ
ノ、3,3-トリアゾール、6-チオ基、2-ピ
リジルチオ基、等）スルフィニル基（例えば、ド

デカンスルフィニル基、3-ペンタデシルフェニル
スルフィニル基、3-フェノキシプロピルチオ
基、等)ホスホニル基(例えば、フェノキシホス
ホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニ
ルホスオニル基、等)アリールオキシカルボニル
基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)アシル
基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパ
ノイル基、ベンゾイル基、4-ドデシルオキシベ
ンゾイル基、等)」を挿入する。

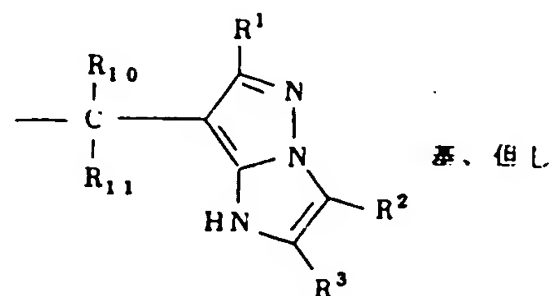
(8) 第7頁ノ7行目の「エテルテトラゾリルオ
キシ」を「エニルテトラゾリルオキシ」と補正す
る。

(9) 第10頁ノ4行ないしノ5行目の「ベンズ
イミダゾリル基、」の後へ「4-メトキシフェニ
ルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、
2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ
基、」を挿入する。

00 第11頁2行目の「ゾチアゾリル基、」の
後へ「チオシアノ基、N、N-ジエチルチオカル
ボニルチオ基、ドデシルオキシチオカルボニルチ

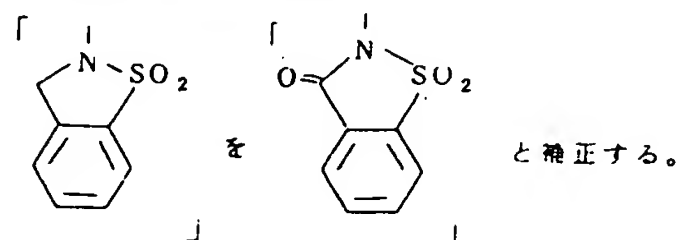
オ基、」を挿入する。

01 第11頁2行目の「等)」と「を表わし、」
の間に「、炭素原子で連結する基(例えば、トリ
フェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、

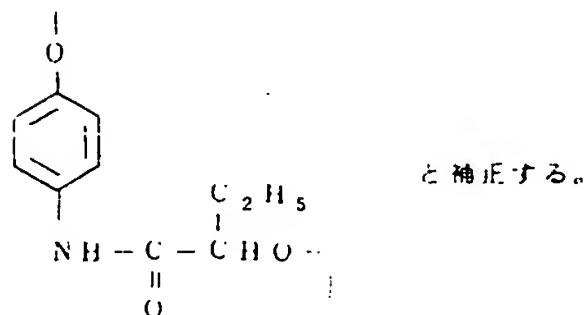
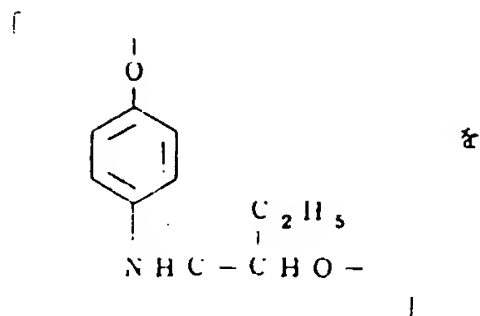


R_{10} 、 R_{11} は、水素原子、アルキル基、アリ
ール基、ヘテロ環基を表わし、 R^1 、 R^2 、 R^3
はすでに定義したと同じ意味を有する、等)」を
挿入する。

02 第19頁ノ行目の

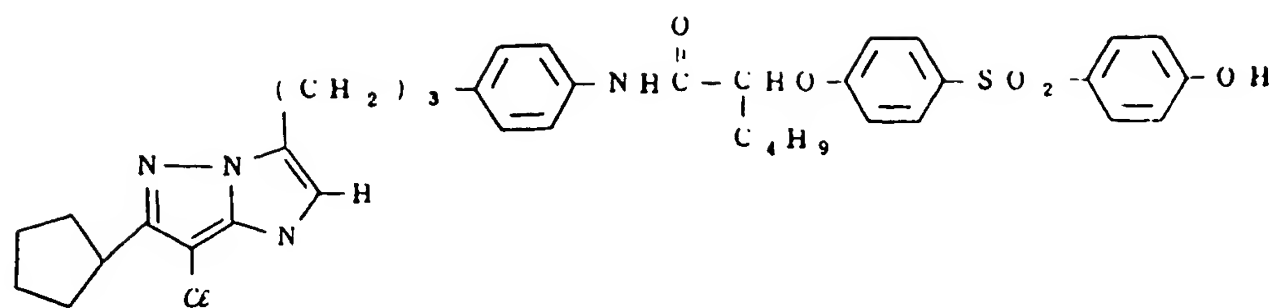


03 第17頁3行目の

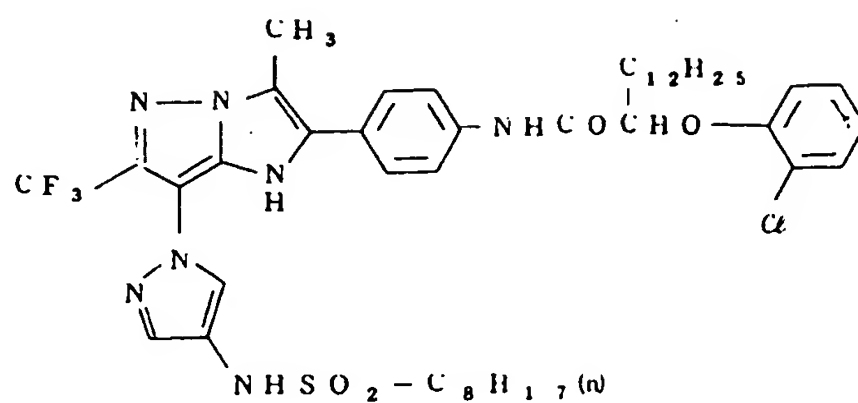


04 第23頁の化合物37の後に以下の化合物38~46を挿入する。

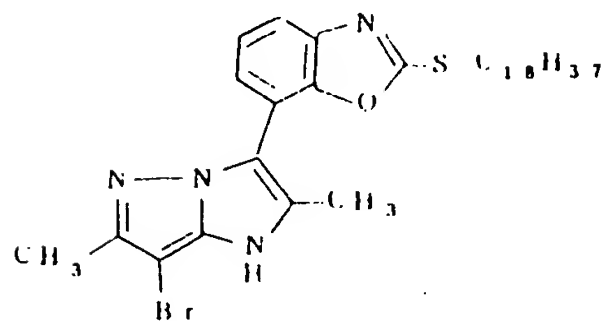
「38



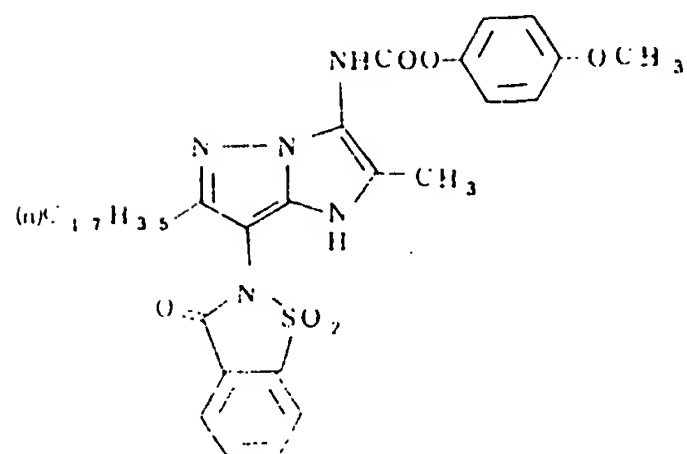
39

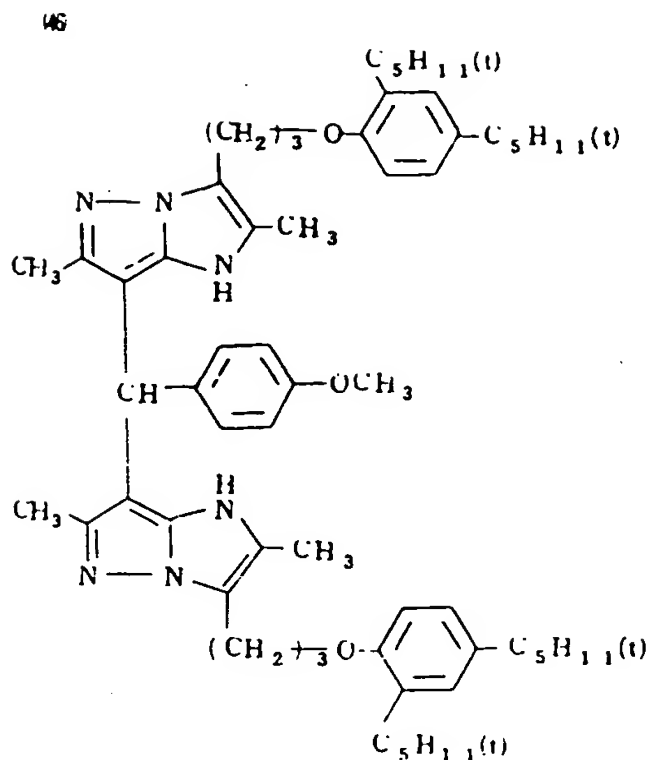


40

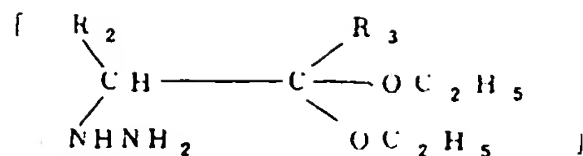
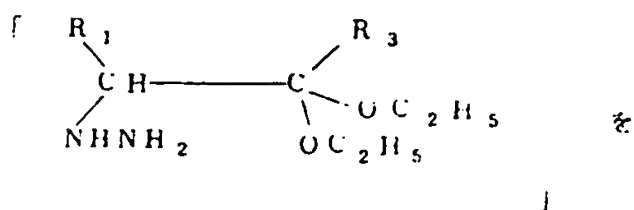


41





09 第24頁2行目の・



と修正する。

06 第34頁13行目と14行目の間に「(4) 炭素原子を連結する方法

ジアリールメタン系化合物を離脱するカプラーは特公昭52-34937に記載の方法、アルデヒドビス型カプラーは、特開昭51-105820、同53-129031、同54-48540に記載の方法で合成することができる。」を挿入する。

07 第62頁8行目と9行目の間に以下の文章を挿入する。

「図2に本発明のカプラー(8)、(9)をN-エタール-N-(2-メタンスルホニルアミド)-N'-アミノ-2-メチルアニリンを使用して同1の方法で合成した、それぞれマゼンタ色素し、マゼンタDの酢酸エーテル中の可視吸収スペクトルを示す。比較カプラーAから形成される色素とともに比較

スペクトルの最高濃度を1.0に規格化して比較した。

図2からもわかるように本発明のカプラーは置換基の種類の変化によつて最大吸収波長の位置は変化させることが可能であり、その上、400～430nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合、色再現上有利である事が、さらにわかる。」

Ⅱ 図面の簡単な説明の項を以下のように補正する。第7頁12行の次の行に以下を挿入する。

「C…実施例1のカプラー(8)から生成する色素の吸収スペクトルである。

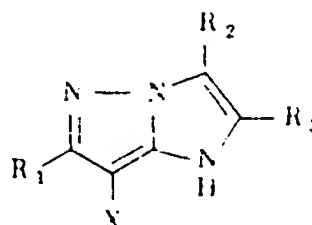
D…実施例1のカプラー(9)から生成する色素の吸収スペクトルである。」

D 図面に図2図を加える。

別 紙

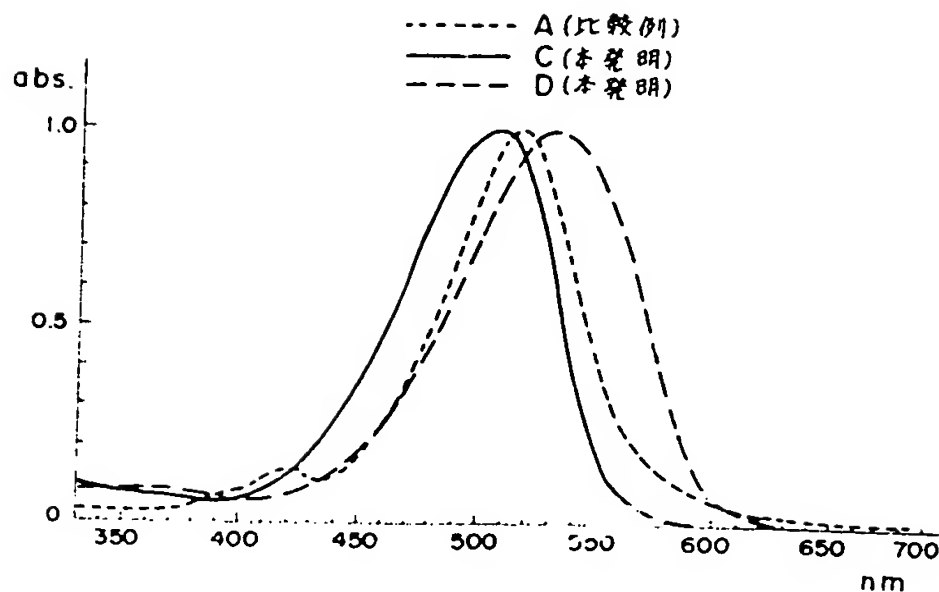
特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示されるカプラーの存在下で、ハロゲン化銀感光材料を芳香族一級アミンを含む現像液で現像することを特徴とするマゼンタ色画像形成方法。



但し、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子または置換基を表わし、 X は水素原子またはカンゾリシグ離脱基を表わす。

第 2 図



手続補正書(方式)

昭和58年 適 月 29 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特許第 23434 号
2. 発明の名称 マゼンタ色画像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 實



方式
 審査

送達先 〒100 東京都千代田区千代田1-1-1
 富士写真フイルム株式会社 東京支社
 電話 (03) 5561-1111



4. 補正命令の日付 昭和58年5月11日
5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄
6. 補正の内容 明細書の「図面の簡単な説明」の欄を別紙と差しかえる。

手続補正書

昭和59年 4月 // 日

4. 図面の簡単な説明

図1は色素の吸収スペクトルである。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の
吸収スペクトルである。

B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の
吸収スペクトルである。

特許庁長官 殿

送

1. 事件の表示 昭和58年特願第23434号
2. 発明の名称 マゼンタ色画像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者 天 西 資

5. 4. 12

〒106 東京都港区新橋2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537

方式 (大)

4. 補正の対象 明細書及び図面

5. 補正の内容

別紙全文